# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-250818

(43) Date of publication of application: 14.09.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/31

(21)Application number: 2000-401828

(71)Applicant: TOKYO ELECTRON LTD

(22)Date of filing:

28.12.2000

(72)Inventor: SUEMURA ASAMI

**AOKI KIMIYA** 

(30)Priority

Priority number: 11373924

Priority date: 28.12.1999

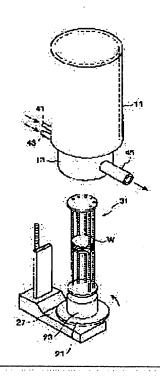
Priority country: JP

## (54) OXIDIZATION SYSTEM AND ITS CLEANING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently clean an oxidization system which can selectively oxidize in a low-pressure atmosphere the silicon layer of an object having a silicon layer and a tungsten

SOLUTION: In order to clean a metal adhering to the internal surface of the reaction tube 11 of the oxidization system which selectively oxidizes the side wall of the silicon layer of an electrode having a laminated structure of the silicon layer and tungsten layer and a dummy wafer, tungsten and a tungsten compound adhering to the internal surface of the reaction tube 11, a wafer boat 31, and the dummy wafer are removed by supplying a halogen-based gas, such as HCI, etc., and oxygen into the reaction tube 11 through a cleaning gas introducing port 43.



# LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

### **CLAIMS**

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is oxidation—treatment equipment which can be oxidized alternatively about the silicon layer of the processed object which has a silicon layer and a metal layer. The coil which can contain a processed object, A heating means to heat within [ said ] a reaction, and within [ said ] a reaction An exhaust air means controllable in a predetermined reduced pressure ambient atmosphere, The oxidation—treatment gas supply means which can supply the raw gas for performing oxidation treatment within [ said ] a reaction, the time of said oxidation treatment — processed — the oxidation—treatment equipment equipped with the cleaning gas supply means which can be supplied within [ said ] a reaction for the cleaning gas for removing the metal or metallic compounds which \*\*\*\*ed from the metal layer in the living body, and adhered within [ said ] the reaction.

[Claim 2] Said control means is oxidation—treatment equipment according to claim 1 characterized by what the division ratio and temperature of water and hydrogen in the oxidation—treatment gas to supply are controlled for to have the control means which performs control with said heating means and said oxidation—treatment gas supply means, and to oxidize said silicon layer in the case of said oxidation treatment, and to control oxidation of said metal layer.

[Claim 3] It is oxidation-treatment equipment according to claim 1 or 2 which said silicon layer consists of polish recons, said metal layer consists of refractory metals, and said oxidation-treatment gas consists of a steam and hydrogen at least, and is characterized by what said cleaning gas consists of compound gas which contained chlorine or a fluorine at least for.

[Claim 4] Said cleaning gas is oxidation-treatment equipment according to claim 1 to 3 characterized by what consists of compound gas containing chlorine, and oxygen gas.

[Claim 5] It is the cleaning approach of removing the metal or metallic compounds which adhered within [ of oxidation-treatment equipment ] the reaction. The process which supplies oxidation-treatment gas within a reaction where the processed object which has a silicon layer and a metal layer is contained, and oxidizes said silicon layer alternatively, a reaction within the pipe one -- the time of said oxidation treatment -- processed -- the cleaning approach characterized by having \*\*\*\*ed from the metal layer in the living body, having supplied the cleaning gas for removing the metal or metallic compounds which adhered within [ said ] the reaction, and having the process which carries out cleaning treatment. [Claim 6] The processed object which is the cleaning approach of removing the metal or metallic compounds which adhered within [ of oxidation-treatment equipment ] the reaction, and has a silicon layer and a metal layer within a reaction, The process which supplies oxidation-treatment gas where a dummy substrate is contained, and oxidizes said silicon layer alternatively, the time of said oxidation treatment -processed -- it \*\*\*\*ing from a metal layer in the living body, and the cleaning gas for removing the metal or metallic compounds adhering to said reaction within the pipe one and a dummy substrate The cleaning approach characterized by having supplied within [ in the condition of having contained the dummy substrate ] the reaction, and having the process which carries out cleaning treatment. [Claim 7] The cleaning approach according to claim 5 or 6 characterized by controlling the division ratio

and temperature of water and hydrogen in the oxidation—treatment gas to supply to oxidize said silicon layer and to control oxidation of said metal layer in the case of said oxidation—treatment process. [Claim 8] It is the cleaning approach according to claim 5, 6, or 7 which said silicon layer consists of polish recons, said metal layer consists of refractory metals, and said oxidation—treatment gas consists of a

steam and hydrogen at least, and is characterized by what said cleaning gas consists of compound gas which contained chlorine or a fluorine at least for.

[Claim 9] Said cleaning gas is the cleaning approach given in claim 5 characterized by what consists of compound gas containing chlorine, and oxygen gas thru/or any 1 term of 8.

[Claim 10] The cleaning approach given in claim 5 characterized by what the pressure within a reaction is set to 133Pa-101kPa for in the case of said cleaning process thru/or any 1 term of 9.

[Translation done.]

# \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to oxidation—treatment equipment equipped with a cleaning function, and its cleaning approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] As shown in <u>drawing 6</u> (a) as stable and small metal-oxide-semiconductor structure of gate resistance to heat, the MOS transistor equipped with the Pori-metal electrode which consists of a laminated structure of the polish recon 101 and a metal 103 is proposed. An MOS transistor equipped with the poly metal electrode structure is the following, is made, and is formed.

[0003] First, the laminating of gate oxide 105, the polish recon layer 101, the tungsten night RAIDO layer 113, the tungsten layer 103, and the silicon nitride layer 111 is carried out on a silicon substrate 109. Then, patterning of the silicon nitride layer 111, the tungsten layer 103, the tungsten night RAIDO layer 113, and the polish recon layer 101 is carried out one by one, and the electrode structure shown in drawing 6 (b) is formed.

[0004] Next, in order to stop the stress between the silicon layer 101 and gate oxide 105, an MOS transistor is held in wet oxidation-treatment equipment, the division ratio of a steam and hydrogen is maintained in the selective oxidation area which attaches and shows a slash to <u>drawing 7</u>, and oxidation treatment is performed.

[0005] By this selective oxidation processing, the reaction shown in a chemical formula 1 occurs, and the side attachment wall of the silicon layer 101 oxidizes. On the other hand, although the oxidation reaction shown in a chemical formula 2 occurs also about the tungsten layer 103, it returns to a tungsten by the reduction reaction shown in a chemical formula 3. For this reason, the sidewall oxide film 107 is formed only in the side attachment wall of the silicon layer 101. With the formed sidewall oxide film 107, the stress between the silicon layer 101 and gate oxide 105 is eased.

[Formula 1] Si+2H2O -> SiO2+2H2 -- [Formula 2] W+3H2O -> WO3+3H2 -- [Formula 3] W+3H2O <- WO3+3H2[0007] Then, through gate oxide 105, into a silicon substrate 109, impurity ion is poured in and the source field S and the drain field D are formed in self align by using the gate electrode 101,113,103 and the sidewall oxide film 107 as a mask.

[8000]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to form an oxide film by the high throughput, it is desirable to perform above-mentioned oxidation treatment with a batch type furnace. In a batch type furnace, it processes by laying many wafers of a processing object in a wafer boat. Under the present circumstances, in order to avoid the heterogeneity of the processing conditions between the wafers by temperature distribution, an air current, etc., a dummy wafer is arranged to a part of wafer boat. The dummy wafer is expensive and is used repeatedly.

[0009] If batch type oxidation-treatment equipment is used and wet oxidation treatment is performed, the center section of a wafer may differ in the thickness of the oxide film formed from an edge.

[0010] According to examination of an invention-in-this-application person, one is considered as follows [ the cause which dispersion within a field of oxide-film thickness generates ]. Although a tungsten is the comparatively stable matter, in the case of reduced pressure and oxidation treatment in an elevated

 temperature, a part evaporates, the vaporized tungsten and the vaporized steam carry out a direct reaction, and the reaction shown in a chemical formula 4 occurs.

[0011] [Formula 4]

W+4H2O (g) -> H2WO4(g)+3H2 -- a steam will be consumed by this chemical reaction. For this reason, a steam will stop easily being able to reach the center part of the wafer which a laminating is carried out to a wafer boat and arranged, and an oxide film will become thin in the center section of a wafer.

[0012] Furthermore, WO3 and the steam which were generated by the reaction shown in a chemical formula 2 will react, the reaction shown in a chemical formula 5 will occur, a steam will be consumed, a steam will stop being able to reach a center part easily, and an oxide film will become thin in the center section of a wafer.

[0013]

[Formula 5] WO3+H2O (g) -> H2WO4 (g)

[0014] The vaporized tungsten is diffused within a reaction and adheres to the wall and dummy wafer of a coil. Moreover, it dissolves in a steam, and H2WO4 (WO3andH2O (tetra-oxo-tungstic-acid gas)) generated with chemical formulas 4 and 5 is also diffused within a reaction, and adheres to the wall and dummy wafer of a coil.

[0015] A dummy wafer is used repeatedly. For this reason, wardrobe GUTEN adhered and accumulated and H2WO4 will also diffuse this oxidation treatment to a dummy wafer by the last oxidation treatment, it will react with a steam, and association with silicon and oxygen will be controlled. As a result, the abovementioned problem that the thickness of the oxide film formed will differ occurs at the center section and edge of a wafer.

[0016] Although this problem can be reduced by exchanging a dummy wafer for every oxidation treatment, cost increases. Moreover, the problem by the tungsten adhering to the inside of a coil 11 will still be generated.

[0017] The approach of cleaning is also proposed with membrane formation equipments, such as a CVD system, without disassembling equipment using fluoride system gas etc., since a resultant accumulates on the inside of a coil so much (for example, JP,6-63097,B). However, with the oxidation-treatment equipment which a metallic resultant should not generate, this kind of cleaning technique is not yet proposed. [0018] This invention was made in view of the above-mentioned actual condition, and aims at forming the oxide film of high quality. Moreover, this invention aims at cleaning oxidation-treatment equipment efficiently.

[0019]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the oxidation-treatment equipment concerning the 1st viewpoint of this invention It is oxidation-treatment equipment which can be oxidized alternatively in a predetermined reduced pressure ambient atmosphere about the silicon layer of the processed object which has a silicon layer and a metal layer. The coil which can contain a processed object, A heating means to heat within [ said ] a reaction, and within [ said ] a reaction An exhaust air means controllable in a predetermined reduced pressure ambient atmosphere, The oxidation-treatment gas supply means which can supply the raw gas for performing oxidation treatment within [ said ] a reaction, the time of said oxidation treatment -- processed -- it \*\*\*\*s from a metal layer in the living body, and is characterized by having the cleaning gas supply means which can be supplied within [ said ] a reaction for the cleaning gas for removing the metal or metallic compounds which adhered within [ said ] the reaction. [0020] According to this configuration, the metal within a reaction or the affix of metallic compounds can be removed comparatively easily by introducing cleaning gas within [ of oxidation-treatment equipment ] a reaction. Therefore, it is also possible to suppress the fall of oxidation capacity and dispersion of oxide-film thickness with the metal or metallic compounds adhering to a coil. It is also possible to suppress the fall of oxidation capacity and dispersion of oxide-film thickness resulting from the metal or metallic compounds which removed the metal or metallic compounds adhering to the dummy wafer used repeatedly, and adhered to the dummy wafer by cleaning a dummy wafer in the condition of having contained within the reaction, when this oxidation-treatment equipment is a batch type.

[0021] In addition, you may think to a coil here including quartz fixtures, such as a wafer boat contained within a reaction, etc. with the coil (the case of double pipe structure an outer, INTACHUBU) in the usual semantics.

[0022] The control means which performs control with said heating means and said oxidation—treatment gas supply means may be arranged. This control means controls the division ratio and temperature of water and hydrogen in the oxidation—treatment gas to supply to oxidize said silicon layer and to control oxidation of said metal layer in the case of said oxidation treatment.

[0023] For example, said silicon layer consists of polish recons, said metal layer consists of refractory metals, such as a tungsten, said oxidation—treatment gas consists of steams, and said cleaning gas consists of compound gas which contained chlorine or a fluorine at least. When using chlorine—based gas as cleaning gas, cleaning appropriately is possible by adding oxygen gas.

[0024] The pressure controller which maintains the pressure within a reaction to 120Pa – 280Pa at the time of said cleaning may be arranged. Furthermore, in order to spread cleaning gas within a reaction, the pressure within a reaction may be fluctuated at the time of cleaning.

[0025] Moreover, the cleaning approach concerning the 2nd viewpoint of this invention It is the cleaning approach of removing the metal or metallic compounds which adhered within [ of oxidation—treatment equipment ] the reaction. The process which supplies oxidation—treatment gas within a reaction where the processed object which has a silicon layer and a metal layer is contained, and oxidizes said silicon layer alternatively, a reaction within the pipe one — the time of said oxidation treatment — processed — it is characterized by \*\*\*\*ing from a metal layer in the living body, supplying the cleaning gas for removing the metal or metallic compounds which adhered within [ said ] the reaction, and having the process which carries out cleaning treatment.

[0026] The metal within a reaction or the affix of metallic compounds is removable by introducing cleaning gas within a reaction with this configuration. Therefore, oxidation capacity can decline with the metal adhering to the inside of a coil etc., or the situation where the thickness of an oxide film varies can be prevented.

[0027] Moreover, the cleaning approach concerning the 3rd viewpoint of this invention The processed object which is the cleaning approach of removing the metal or metallic compounds which adhered within [ of oxidation—treatment equipment ] the reaction, and has a silicon layer and a metal layer within a reaction, The process which supplies oxidation—treatment gas where a dummy substrate is contained, and oxidizes said silicon layer alternatively, the time of said oxidation treatment — processed — it is characterized by having \*\*\*\*ed from the metal layer in the living body, having supplied the cleaning gas for removing the metal or metallic compounds adhering to said reaction within the pipe one and a dummy substrate within [ in the condition of having contained the dummy substrate ] the reaction, and having the process which carries out cleaning treatment.

[0028] When this oxidation—treatment equipment is a batch type, oxidation treatment may be performed where a dummy wafer is contained within a reaction with the wafer which is a processed object. In this case, by being in the condition which contained the dummy wafer and cleaning within a reaction, the metal or metallic compounds adhering to a dummy wafer is also removed, and it is possible not only a coil but to suppress the fall of oxidation capacity and dispersion of oxide—film thickness resulting from the metal or metallic compounds adhering to a dummy wafer.

[0029] In the case of said oxidation-treatment process, the division ratio and temperature of water and hydrogen in the oxidation-treatment gas to supply are controlled to oxidize said silicon layer and to control oxidation of said metal layer.

[0030] For example, said silicon layer consists of polish recons, said metal layer consists of refractory metals, said oxidation—treatment gas consists of hydrogen gas containing a steam, and said cleaning gas consists of compound gas containing chlorine or a fluorine. When using chlorine—based gas as cleaning gas, cleaning appropriately is possible by adding oxygen gas. It is desirable to set the pressure within a reaction to 120Pa – 280Pa in the case of said cleaning process.

[0031]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained with reference to an accompanying drawing.

(Gestalt of the 1st operation) <u>Drawing 1</u> shows the configuration of the vertical mold oxidation—treatment equipment of the batch type concerning the gestalt of implementation of the 1st of this invention. [0032] This vertical mold oxidation—treatment equipment is equipped with the owner head—lining cylinder—like coil (reaction chamber) 11 with which the longitudinal direction was turned perpendicularly as shown in <u>drawing 1</u>. A coil 11 consists of heat—resisting material, for example, a quartz. The thing or the thing of

single tubing structure of double pipe structure equipped with an outer tube and an inner tube is sufficient as this coil 11.

[0033] As shown in drawing 2, it is formed so that a coil 11 may be surrounded, and the heater 12 which has the capacity which carries out the temperature up of the inside of a coil 11 quickly is arranged at the periphery of a coil 11.

[0034] The manifold 13 which consisted of stainless steel, SiO2, SiC, etc. is formed in the lower part of a coil 11. The oxidation-treatment gas installation port 41 and the cleaning gas installation port 43 are formed in one lateral portion of a manifold 13, and the exhaust air port 45 is connected to other lateral portions.

[0035] The coil 11 is formed in the disc-like lid 21 possible [ a hermetic seal ] by the lower part of a manifold 13. A heat insulating mould 23 is arranged on the top face of a lid 21, and the wafer boat 31 is laid on the heat insulating mould 23. A heat insulating mould 23 rotates at the rate of predetermined by the rotation section 25 (refer to drawing 2). The lid 21 is attached in the boat elevator 27 to go up and down. [0036] processed — the wafer boat (boat for heat treatment) 31 which is the holder of the body and its function consists of quartzes etc. To a wafer boat 31, the laminating of the wafer (semi-conductor substrate) W as a processed object is carried out at the predetermined spacing, and it is perpendicularly held. The MOS transistor which has the electrode structure of the condition which shows in the wafer W of a processing object at drawing 6 (a) is formed. A wafer boat 31 is held in a coil 11 by rise of a boat elevator 27, and is taken out by descent of a boat elevator 27 from a coil 11.

[0037] Drawing 2 shows the system configuration of the whole vertical mold oxidation—treatment equipment of the gestalt of this operation. The steam generator 51 which generates a steam is connected to the oxidation—treatment gas installation port 41 connected to one lateral portion of a manifold 13 through the oxidation—treatment gas supply line 61 and the bulb VB 1 so that it may illustrate. Hydrogen (H2) gas, oxygen (O2) gas, and nitrogen (N2) gas are supplied to the steam generator 51 from the source of gas supply, a steam is generated by the catalytic reaction of hydrogen (H2) gas and oxygen (O2) gas, and the generated steam is supplied in a coil 11 by using nitrogen gas as a carrier. In addition, in the steam generator 51, a steam may be generated by the combustion reaction of hydrogen (H2) gas and oxygen (O2) gas. Around the oxidation gas supply line 61, the heater 53 for preventing the generated steam cooling, and solidifying or dewing is arranged.

[0038] The cleaning gas supply line 63 is connected to the cleaning gas installation port 43. The source of gas supply of a hydrogen chloride (HCI), the source of gas supply of oxygen, and the source of gas supply of nitrogen are connected to this cleaning gas supply line 63 through bulbs VB2, VB3, and VB4. [0039] The exhaust pipe 65 is connected to the exhaust air port 45 formed in the other lateral portions of a manifold 13. An exhaust pipe 65 is connected to a duct 67 through a bulb etc. The drain 69 which discharges the solidified steam(water), and the exhaust pipe 71 are connected to the duct 67. An exhaust pipe 71 branches through the compound functional bulbs valve flow coefficient1 and valve flow coefficient2to two, the duct 73 of an ordinary pressure system, and the duct 75 of a reduced pressure system. The duct 73 of an ordinary pressure system is connected to works exhaust air through a bulb VB 5. On the other hand, the duct 75 of a reduced pressure system is connected to a vacuum pump 77. [0040] The compound functional bulbs valve flow coefficient1 and valve flow coefficient2 are for controlling the pressure in a coil 11 automatically, and are equipped with a bulb, a bulb control section, and a pressure detecting element. A bulb control section adjusts the opening of a bulb so that it may be completed as a predetermined value by the pressure which the pressure detecting element detected. By such actuation, the compound functional bulb valve flow coefficient 1 adjusts a pressure by 0--1000Pa (range lower 1000Pa than an atmospheric pressure to an atmospheric pressure), and the compound functional bulb valve flow coefficient 2 adjusts a pressure in the range of 133Pa-101kPa (1 - 760Torr).

[0041] In addition, it is suitable for piping 65, 71, and 75 and duct 67 grade to consist of metallic pipes which carried out the coat of a quartz, Teflon (trademark), or the Teflon to the inside in order to prevent the corrosion by the hydrogen chloride.

[0042] A vacuum pump 77 consists of dry pumps etc., and has the displacement of about 15000–20000l./minute. The exhaust pipe 78 of a vacuum pump 77 is connected to the works exhaust air system for combustible gas (not shown), and the exhaust gas (water is included) which occurs at the time of oxidation treatment is discharged through this exhaust pipe 78 to the works exhaust air system for combustible gas which is not illustrated.

[0043] The controller 91 is connected to the steam generator 51, bulbs VB1-VB5, the boat elevator 27, and the vacuum pump 77. A controller 91 is automatically controlled by supplying a series of processings in which measure the temperature of each part of this vertical mold oxidation—treatment equipment, a pressure, etc. by the sensor, and it explains below for a control signal etc. to each part. [0044] Next, the case where the side attachment wall of the polish recon layer 101 of the gate electrode of the MOS transistor which shows actuation of this vertical mold oxidation—treatment equipment to drawing 6 (b) is oxidized alternatively is made into an example, and it explains with reference to drawing 3. [0045] In addition, automatic control of a series of processings in which it explains below is carried out by the controller 91, and they are performed. First, the wafer W of a processing object is laid in a wafer boat 31. Under the present circumstances, a dummy wafer is laid in the suitable location of a wafer boat 31. The wafer boat 31 in which Wafer W was laid is laid on a heat insulating mould 23. A boat elevator 27 is raised, the inside of a coil 11 is heated to 400 degrees C – about 500 degrees C at a heater 12 (step A1), and a wafer boat 31 is loaded in a coil 11.

[0046] If loading is completed and a lid 21 engages with a manifold 13 airtightly, a vacuum pump 77 will be operated by making the compound functional bulb valve flow coefficient 2 into a close-by-pass-bulb-completely condition. And the opening of the compound functional bulb valve flow coefficient 2 is controlled, slow exhaust air (exhaust air at a rate in which winding up of a motion of Wafer W or the resultant within a coil 11 does not occur) is performed, and the inside of a coil 11 is decompressed to a predetermined pressure, for example, 10Torr. In the meantime, the inside of a coil 11 is heated at a heater 12 to 600 degrees C – about (desirably about 800 degrees C) 1000 degrees C (step A2).

[0047] If the pressure and temperature in a coil 11 reach a predetermined value, supply will be started for hydrogen gas and oxygen gas to the steam generator 51, and a bulb VB 1 will be opened. By the catalytic reaction or the combustion reaction of hydrogen gas and oxygen gas, the steam generator 51 generates the hydrogen gas containing a steam, adds the nitrogen gas which is carrier gas to the hydrogen gas containing the generated steam, and supplies it in a coil 11 through the oxidation—treatment gas supply line 61. Under the present circumstances, the oxidation—treatment gas supply line 61 is heated at the duct heater 53 so that a steam may not dew.

[0048] Predetermined time continuation of the supply of oxidation—treatment gas is carried out, continuing exhaust air, where it controlled the opening of the compound functional bulb valve flow coefficient 2 and the pressure in a coil 11 is controlled to 25Torr(s) – 50Torr extent (step A3).

[0049] In the meantime, within a coil 11, the division ratio of a steam and hydrogen and the whole temperature are held to the field from which the selective oxidation shown in <u>drawing 7</u> is started. Consequently, selective oxidation that only the side-attachment-wall part of the silicon layer 101 oxidizes among the electrode structures shown in <u>drawing 6</u> (b), and the tungsten layer 103 does not oxidize substantially is performed. In addition, the monitor of the division ratio of a steam and hydrogen, temperature, the pressure, etc. is always carried out by a sensor etc., and they are always controlled so that measured value is in agreement with the purpose value. Between this oxidation treatment, the inhalation of air of the exhaust gas is carried out by the vacuum pump 77, and it is discharged through an exhaust pipe 78 to the works exhaust air system for combustible gas.

[0050] After the completion of oxidation treatment, while suspending actuation of the steam generator 51, a bulb VB 1 is closed, purge gas is supplied in a coil 11, and the inside of a coil 11 is returned to an ordinary pressure condition (step A4). Then, actuation of a heater 12 is suspended, and predetermined carries out time amount neglect and it cools (step A5).

[0051] A boat elevator 27 is descended after cooling and the unload of the wafer boat 31 is carried out (step A6). Next, the wafer boat 31 in which Wafer W was carried is removed from a boat elevator 27, and the wafer W on a wafer boat 31 is transferred to a cassette etc. However, since next oxidation treatment is also used for a dummy wafer, it is left behind on a wafer boat 31. In addition, after also transferring a dummy wafer to a cassette different from Wafer W etc. and conveying to the cassette stocker which is not illustrated depending on processing, it is kept between predetermined and you may make it use it if needed.

[0052] Above, oxidation treatment for one batch is completed.

[0053] While repeating such oxidation treatment, as the conventional technique explained, WO3 which is the tungsten and reaction by-product which were evaporated adheres to a coil 11, a manifold 13, a wafer boat 31, and a dummy wafer. Into a next oxidation process, the adhering tungsten and WO3 will consume a

steam and will cause dispersion in oxide-film thickness etc.

[0654] In order to solve this problem, this oxidation-treatment equipment performs cleaning treatment periodically or suitably. This cleaning treatment is explained with reference to drawing 4.

[0055] First, the wafer boat 31 which laid the dummy wafer is laid on a heat insulating mould 23, a boat relevator 27 is raised, and a manifold 13 and a lid 21 are engaged airtightly.

[0056] Next, the compound functional bulb valve flow coefficient 2 is made into a close-by-pass-bulbcompletely condition, the compound functional bulb valve flow coefficient 1 is controlled, and the inside of a coil 11 is decompressed even to a pressure lower about (for example, the range of 100Pa - 300Pa) 180Pa than atmospheric pressure. Moreover, the inside of a coil 11 is heated at a heater 12 at 600-900 degrees C (desirably about 800 degrees C). Moreover, bulbs VB4 and VB3 are opened, nitrogen is supplied to 11.5SLM(s) and oxygen is supplied to 1SLM (0.3-3SLM) extent coil 11. Furthermore, a heat insulating mould 23 is rotated about 3 times in 1 minute by the rotation section 25 (step B1). Then, the temperature of the coil furnace 11 is gone up in 1 minute at a heater 12 by the R/C of about (5-10 degrees C) 8 degrees C. At this time, the flow rate of oxygen is stopped with 0.1SLM extent (0.05-1SLM) (step B-2). [0057] If the inside of a coil 11 amounts to 1000 degrees C (950-1100 degrees C), the condition of pouring nitrogen for 1.5SLM(s) and about 2 SLMs of oxygen will be maintained for about 1 hour, and the inside of a coil 11 will be purged (step B3). Then, a bulb VB 2 is opened and HCl gas is passed 0.5SLM extent (0.1-3SLM). This condition is maintained for 6 to 16 hours (step B4). It activates with heat, and CI atom in HCI gas reacts with the tungsten adhering to the inside, the wafer boat 31, and dummy wafer of a coil 11 (the case of double pipe structure tube wall of inner/outer tube), or a manifold 13, or WO3, and changes these tungstens and WO3 to the resultant of a gas condition. This resultant rides on a gas stream and is exhausted. Exhaust gas passes along exhaust pipes 65, 71, and 75 from the exhaust air port 45, and is discharged through an exhaust pipe 78 to the works exhaust air system for combustible gas through a vacuum pump 77.

[0058] Supply of HCl gas is suspended and the HCl gas which remains in a coil 11 is purged in about 1 hour after continuing supply of HCl gas for 6 to 10 hours (step B5). Furthermore, a heater 12 is controlled after a purge and it cools in about 50 minutes to about 800 degrees C gradually (step B6). (at for example, -4-degree-C pace for /) After that, it moves to other processings (step B7).

[0059] Thus, according to the vertical mold oxidation—treatment equipment concerning the gestalt of this operation, decomposition, the tungsten which adhered in equipment (the wall surface of a reaction, a wafer boat, dummy wafer, etc.), and a tungsten compound can be removed for equipment, without carrying out desorption. Therefore, the situation of the tungsten accumulated into equipment and WO3 combining with a steam, and oxidation treatment being blocked, and causing dispersion in thickness during oxidation treatment can be prevented. Therefore, it is possible to improve the use effectiveness of this oxidation—treatment equipment, and to reduce the maintenance cost of a transistor. And the semiconductor device of high quality can be manufactured. Moreover, supplying oxygen is being continued between cleaning treatment and in a coil 11. Cleaning is promoted by this oxygen.

[0060] (Gestalt of the 2nd operation) <u>Drawing 8</u> shows the system configuration of the whole vertical mold oxidation—treatment equipment concerning the gestalt of implementation of the 2nd of this invention. The configuration of this oxidation—treatment equipment is substantially [ as the configuration of the gestalt of the 1st operation shown in <u>drawing 2</u> except for the point which was not equipped with the duct 73 of the compound functional bulb valve flow coefficient 1 and an ordinary pressure system, but is equipped with a trap 79, the 1st exhaust port 81, the 2nd exhaust port 83, and bulbs VB6 and VB7 ] the same so that it may illustrate.

[0061] In the configuration of drawing 8, an exhaust pipe 71 is connected to the duct 75 of a reduced pressure system through the compound functional bulb valve flow coefficient 2, and the exhaust gas exhausted from a coil 11 is chiefly led to a vacuum pump. Exhaust air of a vacuum pump 77 has branched for the 1st exhaust port 81 and 2nd exhaust port 83 through a trap 79.

[0062] The 1st exhaust port 81 is for discharging the exhaust gas in the case of oxidation treatment, the 2nd exhaust port 83 is for discharging the halogen system gas used for cleaning, and exhaust gas is discharged from the exhaust port chosen by bulbs VB6 and VB7. The scrubber which defangs the gas which occurs at the time of wet oxidation in the 1st exhaust port 81 is arranged, and the scrubber which defangs a hydrogen chloride is arranged in the 2nd exhaust port 83. A trap 79 removes the resultant in exhaust gas. In addition, it is suitable for piping 83 grade to consist of metallic pipes which carried out the

coat of a quartz, Teflon, or the Teflon to the inside in order to prevent the corrosion by the hydrogen chloride.

[0063] The controller 91 is connected also to bulbs VB6 and VB7, and bulbs VB6 and VB7 are controlled as a controller 91 explains below.

[0064] What is necessary is just to perform the same oxidation treatment substantially with the processing in the gestalt of the 1st operation which showed the side attachment wall of the polish recon layer 101 of the gate electrode of an MOS transistor shown in <u>drawing 6</u> (b) using this vertical mold oxidation—treatment equipment to <u>drawing 3</u> when oxidizing alternatively. However, while performing this oxidation treatment, a controller 91 shall open a bulb VB 6 and shall close a bulb VB 7. By carrying out like this, exhaust gas chooses passage from the 1st exhaust port 81 so that it may be discharged through the 1st scrubber. Between this oxidation treatment, inhalation of air is carried out by the vacuum pump 77, a resultant is removed by the trap 79, and exhaust gas is defanged by the scrubber, and is discharged from the 1st exhaust port 81.

[0065] Moreover, what is necessary is just to perform the same cleaning treatment substantially with the processing in the gestalt of the 1st operation shown in <u>drawing 4</u>, in order to remove the tungsten and tungsten compound which were accumulated in the interior of this vertical mold oxidation—treatment equipment. However, while performing this cleaning treatment, a controller 91 shall close a bulb VB 6 and shall open a bulb VB 7. Consequently, it passes along exhaust pipes 65, 71, and 75 from the exhaust air port 45, and a resultant is removed by the trap 79 through a vacuum pump 77, and from the 2nd exhaust port 83 chosen by the bulb VB 7, exhaust gas is defanged by the 2nd scrubber and exhausted. [0066] Oxidation treatment and cleaning treatment can be performed with the gestalt of the above—mentioned implementation, without polluting an environment with a \*\* at the time of a \*\* and cleaning treatment, at the time of oxidation treatment, since it exhausts through the scrubber of dedication from different exhaust ports 81 and 83.

[0067] In this oxidation—treatment equipment, in case HCl is supplied and cleaned to a coil 11, like the case of the gestalt of the 1st operation, the inside of a coil 11 can be maintained to a pressure lower about 180Pa than atmospheric pressure, and can be performed. Where a pressure is maintained to about 1 constant value, a hydrogen chloride can reach easily neither a part with low conductance, nor the part (dead space) into which the flow of gas stagnated, and it may remain, without removing an adhesion metal. For example, a manifold 17 has many concave heights and connection parts, and hydrogen chloride gas cannot permeate easily. However, the permission width of face of the pressure in the coil 11 in case this oxidation—treatment equipment performs cleaning treatment is wide, and since it is arbitrary in the range of 133Pa – 101kPa (1 – 760Torr) extent, it can solve this problem easily by repeating the pressure in a coil 11 and fluctuating it in the case of cleaning. What is necessary is making it just make it change in this pressure range, while being step B4 of drawing 4, being in the condition which started the vacuum pump 77, specifically controlling the compound functional bulb valve flow-coefficient 2 and setting up the pressure in a coil 11 between 1kPa – 100kPa extent.

[0068] In addition, this invention is not limited to the gestalt of the above-mentioned implementation, but various deformation and application are possible for it. First, it passes over no system configurations of the whole oxidation-treatment equipment shown in the configuration, drawing 2, and drawing 8 of the oxidation-treatment equipment shown in drawing 1 to an example, but they can change the configuration suitably. For example, the oxidation-treatment equipment which has the system configuration shown in drawing 2 may be equipped with the trap 79 further shown in drawing 8, the 1st exhaust port 81, the 2nd exhaust port 83, and bulbs VB6 and VB7. Moreover, the thing of the type which is not limited to what generates a steam using a catalyst, but generates a steam by the combustion reaction of oxygen and hydrogen is sufficient as the steam generator 51. Moreover, the object which oxidizes with the oxidationtreatment equipment of drawing 1 is not limited to the polish recon of the Polly metal gate electrode as shown in drawing 6 (a), but, in the case of many which oxidize alternatively, can apply polish recon and the polish recon of the processed object containing a metal. Furthermore, the silicon for oxidation may not be limited to polish recon, but single crystal silicon and an amorphous silicon are sufficient as it. Moreover, a metal may not be limited to a tungsten, either but other refractory metals (refractory metal), such as titanium and molybdenum, are sufficient as it. Furthermore, the procedure of cleaning is not limited to the procedure shown in drawing 4, either, but various deformation is possible for it.

[0069] Cleaning gas can also use the gas which is not limited to HCl but contains other halogens, for

example, HF gas, CIF3 gas, CI2 gas, NF3 gas, etc. Furthermore, although the above-mentioned example performed cleaning treatment where a dummy wafer is laid in a wafer boat 31 at the time of cleaning, Wafer W and a dummy wafer are removed from a wafer boat 31, and the wafer boat 31 in the condition that the wafer containing a dummy wafer is not laid may be made to perform cleaning treatment in the condition of having been laid on the heat insulating mould 23.

[0070]

[Example] The dummy wafer used for 30 selective oxidation processings was cleaned by above-mentioned technique for 6 hours using the oxidation-treatment equipment shown in <u>drawing 1</u>, and the concentration of the tungsten which has adhered to the front face before and after cleaning was measured. This result is shown in <u>drawing 5</u>. The tungsten was detected before cleaning so that it might increase from the edge of a dummy wafer toward a center, so that it might illustrate. On the other hand, the tungsten is detected after cleaning in no location on a dummy wafer. By this experiment, it was checked that the cleaning which used HCl gas and oxygen gas is very effective in removal of a tungsten.

[0071] Furthermore, it was checked that the direction of the oxide film formed using the oxidation—treatment equipment and the dummy wafer which cleaned as compared with the oxide film formed using the oxidation—treatment equipment and the dummy wafer which do not clean has the high homogeneity within a field (inside of a wafer).

[0072] Moreover, it was checked rather than the case where HCl gas is supplied independently, by supplying oxygen gas with HCl gas at the time of cleaning that the cleaning force improves. [0073]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, oxidation—treatment equipment can be cleaned efficiently.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-250818 (P2001-250818A)

(43)公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

H01L 21/31

H01L 21/31

R

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2000-401828(P2000-401828)

(22)出願日

平成12年12月28日 (2000, 12, 28)

(31) 優先権主張番号 特願平11-373924

(32)優先日

平成11年12月28日(1999.12.28)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社 東京都港区赤坂5丁目3番6号

(72)発明者 末村 麻美

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放

送センター 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 青木 公也

東京都港区赤坂五丁目3番6号 TBS放

送センター 東京エレクトロン株式会社内

(74)代理人 100095407

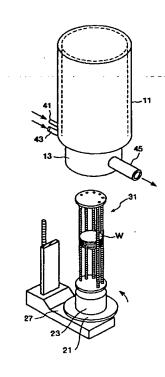
弁理士 木村 満

## (54) 【発明の名称】 酸化処理装置及びそのクリーニング方法

## (57)【要約】

【課題】 シリコン層とタングステンとを有する被処理体のシリコン層を減圧雰囲気中で選択的に酸化処理可能な酸化処理装置を効率良くクリーニングする。

【解決手段】 シリコン層とタングステン層との積層構造を有する電極のシリコン層の側壁を選択的に酸化する選択酸化装置の反応管内及びダミーウエハに付着した金属をクリーニングするため、クリーニングガス導入ボート43より反応管11内にHC1等のハロゲン系のガスと酸素を供給して、反応管11の内面、ウエハボート31及びダミーウエハに付着したタングステン及びタングステン化合物を除去する。



(2)

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン層と金属層とを有する被処理体のシリコン層を選択的に酸化処理可能な酸化処理装置であって、

1

被処理体を収納可能な反応管と、

前記反応管内を加熱する加熱手段と、

前記反応管内を所定の減圧雰囲気に制御可能な排気手段 と

前記反応管内に、酸化処理を施すための処理ガスを供給可能な酸化処理ガス供給手段と、

前記酸化処理の際、被処理体中の金属層より脱離し、前 記反応管内に付着した金属または金属化合物を除去する ためのクリーニングガスを前記反応管内に供給可能なク リーニングガス供給手段と、

#### を備えた酸化処理装置。

【請求項2】前記加熱手段と前記酸化処理ガス供給手段 との制御を行う制御手段を備え、

前記制御手段は、前記酸化処理の際、前記シリコン層を酸化し、かつ、前記金属層の酸化を抑制するように、供給する酸化処理ガス中の水と水素との分圧比と温度とを 20制御する、ことを特徴とする請求項1に記載の酸化処理 装置

【請求項3】前記シリコン層は、ポリシリコンから構成 され、

前記金属層は、高融点金属から構成され、

前記酸化処理ガスは、少なくとも水蒸気と水素とから構 成され、

前記クリーニングガスは、少なくとも塩素またはフッ素 を含んだ化合物ガスから構成される、ことを特徴とする 請求項1又は2に記載の酸化処理装置。

【請求項4】前記クリーニングガスは、塩素を含んだ化合物ガスと酸素ガスとから構成される、ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の酸化処理装置。

【請求項5】酸化処理装置の反応管内に付着した金属又は金属化合物を除去するクリーニング方法であって、

反応管内にシリコン層と金属層とを有する被処理体を収納した状態で酸化処理ガスを供給し、前記シリコン層を 選択的に酸化処理する工程と、

反応管内に、前記酸化処理の際、被処理体中の金属層より脱離し、前記反応管内に付着した金属又は金属化合物 40 を除去するためのクリーニングガスを供給し、クリーニング処理する工程と、を備えたことを特徴とするクリーニング方法。

【請求項6】酸化処理装置の反応管内に付着した金属又は金属化合物を除去するクリーニング方法であって、

反応管内にシリコン層と金属層とを有する被処理体と、 ダミー基板とを収納した状態で酸化処理ガスを供給し、

前記シリコン層を選択的に酸化処理する工程と、

前記酸化処理の際、被処理体中の金属層より脱離し、前 分圧比を、図7に斜線を付し 記反応管内及びダミー基板に付着した金属又は金属化合 50 維持して、酸化処理を行う。

物を除去するためのクリーニングガスを、ダミー基板を 収納した状態の反応管内に供給し、クリーニング処理す る工程と、を備えたことを特徴とするクリーニング方 法。

【請求項7】前記酸化処理工程の際、前記シリコン層を酸化し、かつ前記金属層の酸化を抑制するように、供給する酸化処理ガス中の水と水素との分圧比及び温度とを制御することを特徴とする請求項5又は6に記載のクリーニング方法。

10 【請求項8】前記シリコン層は、ポリシリコンから構成され、

前記金属層は、高融点金属から構成され、

前記酸化処理ガスは、少なくとも水蒸気と水素とから構成され、

前記クリーニングガスは、少なくとも塩素またはフッ素 を含んだ化合物ガスから構成される、ことを特徴とする 請求項5、6又は7に記載のクリーニング方法。

【請求項9】前記クリーニングガスは、塩素を含んだ化合物ガスと酸素ガスとから構成される、ことを特徴とする請求項5乃至8のいずれか1項に記載のクリーニング方法。

【請求項10】前記クリーニング工程の際、反応管内の 圧力を133Pa~101kPaとする、

ことを特徴とする請求項5乃至9のいずれか1項に記載 のクリーニング方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、クリーニング機能 を備える酸化処理装置及びそのクリーニング方法に関す る。

[0002]

【従来の技術】熱に対して安定でかつゲート抵抗の小さいMOS構造として、図6(a)に示すように、ポリシリコン101と金属103との積層構造からなるポリーメタル電極を備えるMOSトランジスタが提案されている。ポリメタル電極構造を備えるMOSトランジスタは、以下のようにして、形成される。

【0003】まず、ゲート酸化膜105、ポリシリコン 層101、タングステンナイトライド層113、タングステンカイトライド層111をシリコン基板109上に積層する。続いて、シリコンナイトライド層111、タングステン層103、タングステンナイトライド層113、ポリシリコン層101を順次パターニングして、図6(b)に示す電極構造を形成す

【0004】次に、シリコン層101とゲート酸化膜105との間のストレスを抑えるため、MOSトランジスタをウエット酸化処理装置に収容し、水蒸気と水素との分圧比を、図7に斜線を付して示す選択酸化エリア内に維持して、酸化処理を行う

3

【0005】との選択酸化処理により、化学式1に示す 反応が起こり、シリコン層101の側壁が酸化される。一方、タングステン層103に関しても、化学式2に示す酸化反応が起こるが、化学式3に示す還元反応により、タングステンに復帰する。このため、シリコン層101の側壁のみにサイドウオール酸化膜107が形成される。形成されたサイドウオール酸化膜107により、シリコン層101とゲート酸化膜105との間のストレスが緩和される。

[0006]

 $\{\{t\}\}$  Si+2H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  SiO<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>

[( $\pm 2$ ) W+3H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  WO<sub>3</sub>+3H<sub>2</sub>

[代3] W+3H<sub>2</sub>O  $\leftarrow$  WO<sub>3</sub> +3H<sub>2</sub>

【0007】続いて、ゲート電極101,113,10 3及びサイドウオール酸化膜107をマスクとして、ゲート酸化膜105を介してシリコン基板109中に不純物イオンを注入し、ソース領域Sとドレイン領域Dを自己整合的に形成する。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】高スループットで酸化 20 膜を形成するためには、上述の酸化処理をバッチ炉で行うことが望ましい。バッチ炉では、ウエハボートに処理対象の多数のウエハを載置して処理を行う。この際、温度分布や気流などによるウエハ間の処理条件の不均一性を避けるため、ウエハボートの一部にダミーウエハを配置する。ダミーウエハは高価であり、繰り返して使用される。

【0009】バッチ式酸化処理装置を使用して、ウエット酸化処理を行うと、形成される酸化膜の厚さがウエハの中央部と端部とで異なってしまう場合がある。

【0010】本願発明者の検討によれば、酸化膜厚の面内ばらつきが発生する原因の一つは次のように考えられる。タングステンは、比較的安定な物質であるが、減圧及び高温での酸化処理の際、一部が気化し、気化したタングステンと水蒸気が直接反応して、化学式4に示す反応が起こる。

[0011]

【化4】

W+4H<sub>2</sub>O(g)  $\rightarrow$  H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>(g)+3H<sub>2</sub> との化学反応により、水蒸気が消費されてしまう。との 40 ため、ウエハボートに積層されて配置されているウエハ のセンタ部分に水蒸気が届きにくくなり、ウエハの中央 部で、酸化膜が薄くなってしまう。

【0012】さらに、化学式2に示す反応により生成されたWO。と水蒸気とが反応し、化学式5に示す反応が起こり、水蒸気が消費され、センタ部分に水蒸気が届きにくくなり、ウエハの中央部で、酸化膜が薄くなってしまう。

[0013]

 $[(£5] WO_3 + H_2 O (g) \rightarrow H_2 WO_4 (g)$ 

【0014】気化したタングステンは反応管内に拡散し、反応管の内壁やダミーウェハに付着する。また、化学式4及び5によって生成されたH2 WO4 (WO3・H2O(テトラオキソタングステン酸ガス))も、水蒸気に溶解して、反応管内に拡散し、反応管の内壁やダミーウェハに付着する。

【0015】ダミーウエハは、繰り返して使用される。 このため、前回の酸化処理までにダミーウエハに付着・ 蓄積したタンスグテンやH<sub>2</sub> WO<sub>4</sub> は、今回の酸化処理 10 でも拡散し、水蒸気と反応して、シリコンと酸素との結 合を抑制してしまう。結果として、ウエハの中央部と端 部では、形成される酸化膜の厚さが異なってしまうとい う上述の問題が発生する。

【0016】酸化処理毎にダミーウエハを交換することにより、この問題を低減できるが、コストが増加する。また、反応管11の内面に付着したタングステンによる問題は依然として発生してしまう。

【0017】CVD装置などの成膜装置では、反応生成物が反応管の内面に多量に堆積するため、フッ化物系ガスなどを用いて装置を分解することなく、クリーニングする方法も提案されている(例えば、特公平6-63097)。しかし、金属性の反応生成物が発生しないはずの、酸化処理装置では、この種のクリーニング技術は未だ提案されていない。

【0018】本発明は、上記実状に鑑みてなされたもので、高品質の酸化膜を形成することを目的とする。また、本発明は、酸化処理装置を効率良くクリーニングすることを目的とする。

[0019]

30

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、この発明の第1の観点にかかる酸化処理装置は、シリコン層と金属層とを有する被処理体のシリコン層を所定の減圧雰囲気中で選択的に酸化処理可能な酸化処理装置であって、被処理体を収納可能な反応管と、前記反応管内を加熱する加熱手段と、前記反応管内を所定の減圧雰囲気に制御可能な排気手段と、前記反応管内に、酸化処理を施すための処理ガスを供給可能な酸化処理ガス供給手段と、前記較化処理の際、被処理体中の金属層より脱離し、前記反応管内に付着した金属または金属化合物を除去するためのクリーニングガスを前記反応管内に供給可能なクリーニングガス供給手段と、を備えることを特徴とする。

【0020】との構成によれば、酸化処理装置の反応管内にクリーニングガスを導入することにより、反応管内の金属または金属化合物の付着物を比較的容易に除去できる。従って、反応管に付着した金属または金属化合物により、酸化能力の低下や酸化膜厚のばらつきを抑えることも可能である。この酸化処理装置がバッチ式の場合には、ダミーウェハを反応管内に収納した状態でクリーニングすることにより、繰り返して使用されるダミーウ

4

エハに付着した金属または金属化合物を除去し、ダミー ウエハに付着した金属または金属化合物に起因する酸化 能力の低下や酸化膜厚のばらつきを抑えることも可能で ある。

【0021】なお、ことでいう、反応管に、通常の意味 での反応管(二重管構造の場合には、アウター、インタ ーチューブ)と共に反応管内に収納されるウエハボート などの石英治具等を含んで考えても良い。

【0022】前記加熱手段と前記酸化処理ガス供給手段 との制御を行う制御手段を配置してもよい。この制御手 10 段は前記酸化処理の際、前記シリコン層を酸化し、か つ、前記金属層の酸化を抑制するように、供給する酸化 処理ガス中の水と水素との分圧比と温度とを制御する。 【0023】例えば、前記シリコン層は、ポリシリコン から構成され、前記金属層は、タングステンなどの高融 点金属から構成され、前記酸化処理ガスは、水蒸気から 構成され、前記クリーニングガスは、少なくとも塩素ま たはフッ素を含んだ化合物ガスから構成される。クリー ニングガスとして塩素系ガスを使用する場合には、酸素 ガスを追加することにより、クリーニングを適切に行う 20 ととが可能である。

【0024】前記クリーニング時に、反応管内の圧力を 120Pa~280Paに維持する圧力コントローラを 配置してもよい。さらに、反応管内にクリーニングガス を行き渡らせるため、クリーニング時に、反応管内の圧 力を変動させてもよい。

【0025】また、この発明の第2の観点にかかるクリ ーニング方法は、酸化処理装置の反応管内に付着した金 属又は金属化合物を除去するクリーニング方法であっ て、反応管内にシリコン層と金属層とを有する被処理体 30 を収納した状態で酸化処理ガスを供給し、前記シリコン 層を選択的に酸化処理する工程と、反応管内に、前記酸 化処理の際、被処理体中の金属層より脱離し、前記反応 管内に付着した金属又は金属化合物を除去するためのク リーニングガスを供給し、クリーニング処理する工程 と、を備えることを特徴とする。

【0026】この構成によっても、反応管内にクリーニ ングガスを導入することにより、反応管内の金属または 金属化合物の付着物を除去できる。従って、反応管の内 面等に付着した金属により酸化能力が低下したり、酸化 40 膜の膜厚がばらつく事態を防止できる。

【0027】また、この発明の第3の観点にかかるクリ ーニング方法は、酸化処理装置の反応管内に付着した金 属又は金属化合物を除去するクリーニング方法であっ

て、反応管内にシリコン層と金属層とを有する被処理体 と、ダミー基板とを収納した状態で酸化処理ガスを供給 し、前記シリコン層を選択的に酸化処理する工程と、前 記酸化処理の際、被処理体中の金属層より脱離し、前記 反応管内及びダミー基板に付着した金属又は金属化合物 を除去するためのクリーニングガスを、ダミー基板を収 50 の上にウエハボート31が載置されている。保温筒23

納した状態の反応管内に供給し、クリーニング処理する 工程と、を備えたことを特徴とする。

【0028】との酸化処理装置がバッチ式の場合、被処 理対象であるウエハと共にダミーウエハを反応管内に収 納した状態で酸化処理を行うととがある。との場合に は、反応管内にダミーウエハを収納した状態で、クリー ニングするととにより、ダミーウエハに付着した金属ま たは金属化合物をも除去し、反応管だけでなく、ダミー ウエハに付着した金属または金属化合物に起因する酸化 能力の低下や酸化膜厚のばらつきを抑えるととも可能で ある。

【0029】前記酸化処理工程の際には、前記シリコン 層を酸化し、かつ前記金属層の酸化を抑制するように、 供給する酸化処理ガス中の水と水素との分圧比及び温度 とを制御する。

【0030】例えば、前記シリコン層はポリシリコンか ら構成され、前記金属層は髙融点金属から構成され、前 記酸化処理ガスは水蒸気を含む水素ガスから構成され、 前記クリーニングガスは塩素またはフッ素を含んだ化合 物ガスから構成される。クリーニングガスとして塩素系 ガスを使用する場合には、酸素ガスを追加することによ り、クリーニングを適切に行うことが可能である。前記 クリーニング工程の際には、反応管内の圧力を120P a~280Paとすることが望ましい。

[0031]

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して、本発 明の実施の形態について説明する。

(第1の実施の形態)図1は、この発明の第1の実施の 形態にかかるバッチ式の縦型酸化処理装置の構成を示

【0032】との縦型酸化処理装置は、図1に示すよう に、長手方向が垂直方向に向けられた有天井円筒状の反 応管(反応室)11を備えている。反応管11は、耐熱 材料、例えば、石英より構成される。この反応管 11 は、アウターチューブとインナーチューブとを備える二 重管構造のものでも、単管構造のものでもよい。

【0033】反応管11の周辺部には、図2に示すよう に、反応管11を囲むように形成され、反応管11内を 急速に昇温する能力を有するヒータ12が配置されてい

【0034】反応管11の下部には、ステンレス、Si O<sub>2</sub>、SiC等から構成されたマニホールド13が設け られている。マニホールド13の一側面部には、酸化処 理ガス導入ポート41とクリーニングガス導入ポート4 3が形成され、他側面部には、排気ポート45が接続さ れている。

【0035】マニホールド13の下方には、円盤状の蓋 体21が反応管11を気密封止可能に設けられている。 蓋体21の上面には保温筒23が配置され、保温筒23

(5)

は、回転部25 (図2参照) により、所定の速度で回転 される。蓋体21は、昇降するボートエレベータ27に 取り付けられている。

【0036】被処理体用の保持具であるウエハボート (熱処理用ボート) 31は、石英等より構成される。ウ エハボート31には、被処理体としてのウエハ(半導体 ている。処理対象のウエハWには、図6(a)に示す状 態の電極構造を有するMOSトランジスタが形成されて いる。ウエハボート31は、ボートエレベータ27の上 10 昇により、反応管11内に収容され、また、ボートエレ ベータ27の下降により、反応管11から搬出される。 【0037】図2は、との実施の形態の縦型酸化処理装 置全体のシステム構成を示す。図示するように、マニホ ールド13の一側面部に接続された酸化処理ガス導入ポ ート41には、水蒸気を発生する水蒸気発生装置51 が、酸化処理ガス供給管61及びバルブVB1を介して 接続されている。水蒸気発生装置51には、ガス供給源 より水素(H2)ガスと酸素(O2)ガスと窒素

(N<sub>2</sub>) ガスが供給され、水素 (H<sub>2</sub>) ガスと酸素 (O 20 2) ガスとの触媒反応により水蒸気を発生し、発生した 水蒸気を、窒素ガスをキャリアとして反応管11内に供 給する。なお、水蒸気発生装置51には、水素(H2) ガスと酸素(〇2)ガスとの燃焼反応により水蒸気を発 生するものであってもよい。酸化ガス供給管61の周囲 には、発生した水蒸気が冷却して凝結又は結露すること を防止するためのヒータ53が配置されている。

【0038】クリーニングガス導入ポート43には、ク リーニングガス供給管63が接続されている。このクリ ーニングガス供給管63には、塩化水素(HC1)のガ 30 ス供給源と酸素のガス供給源と窒素のガス供給源とが、 バルブVB2, VB3、VB4を介して接続されてい

【0039】マニホールド13の他側面部に形成され た、排気ポート45には、排気管65が接続されてい る。排気管65は、パルブなどを介してダクト67に接 続される。ダクト67には、凝結した水蒸気(水)を排 出するドレイン69と、排気管71とが接続されてい る。排気管71は、複合機能バルブCV1とCV2を介 して、常圧系の管路73と減圧系の管路75の2つに分 40 岐する。常圧系の管路73はバルブVB5を介して工場 排気に接続される。一方、減圧系の管路75は真空ポン プ77に接続される。

【0040】複合機能バルブCV1、CV2は、反応管 11内の圧力を自動制御するためのものであり、バルブ と、バルブ制御部と、圧力検出部とを備える。バルブ制 御部は、圧力検出部が検出した圧力が所定の値に収束す るようにバルブの開度を調整する。このような動作によ り、複合機能バルプCV1は、0~-1000Pa (大 気圧から大気圧より1000Pa低い範囲)で圧力を調 50 加して、酸化処理ガス供給管61を介して、反応管11

整し、複合機能パルプCV2は、133Pa~101k Pa (1~760Torr) の範囲で圧力を調整する。 【0041】なお、配管65, 71、75及びダクト6 7等は、塩化水素による腐食を防止するため、石英又は テフロン(登録商標)、あるいはテフロンを内面にコー トした金属パイプなどから構成されることが好適であ

【0042】真空ポンプ77は、ドライポンプなどから 構成され、15000~2000リットル/分程度の 排気容量を有する。真空ポンプ77の排気管78は可燃 ガス用の工場排気系(図示せず)に接続されており、酸 化処理時に発生する排気ガス (水を含む) は、この排気 管78を介して、図示しない可燃ガス用の工場排気系へ と排出される。

【0043】水蒸気発生装置51、バルブVB1~VB 5、ボートエレベータ27及び真空ポンプ77には、コ ントローラ91が接続されている。コントローラ91 は、この縦型酸化処理装置の各部の温度、圧力等をセン サにより測定し、以下に説明する一連の処理を、各部に 制御信号等を供給することにより、自動的に制御する。 【0044】次に、との縦型酸化処理装置の動作を、図 6 (b) に示すMOSトランジスタのゲート電極のポリ シリコン層101の側壁を選択的に酸化する場合を例と し、図3を参照して説明する。

【0045】なお、以下に説明する一連の処理は、コン トローラ91により自動制御されて実行される。まず、 処理対象のウエハ♥を、ウエハボート31に載置する。 との際、ウエハボート31の適当な位置にダミーウエハ を載置する。ウエハ♥が載置されたウエハボート31 が、保温筒23の上に載置される。ボートエレベータ2 7を上昇させ、反応管11内をヒータ12により400 ℃~500℃程度まで加熱して(ステップA1)、ウエ ハボート31を反応管11内にロードする。

【0046】ロードが完了し、マニホールド13と蓋体 21が気密に係合すると、複合機能バルブCV2を全閉 状態として、真空ポンプ77を動作させる。そして、複 合機能バルブCV2の開度を制御してスロー排気(ウェ ハ♥の動きや反応管11内での反応生成物の巻上が起き ないような速度での排気)を行い、反応管11内を所定 圧力、例えば、10Torrまで減圧する。この間、反 応管11内をヒータ12により、600℃~1000℃ 程度(望ましくは800℃程度)まで加熱する(ステッ プA2)。

【0047】反応管11内の圧力及び温度が所定値に達 すると、水素ガス及び酸素ガスを水蒸気発生装置51に 供給を開始し、バルブVB1を開く。水蒸気発生装置5 1は、水素ガスと酸素ガスとの触媒反応あるいは燃焼反 応により、水蒸気を含む水素ガスを生成し、生成した水 蒸気を含む水素ガスにキャリアガスである窒素ガスを追 内に供給する。この際、水蒸気が結路しないように、管路ヒータ53により酸化処理ガス供給管61を加熱する。

【0048】複合機能バルブCV2の開度を制御して、 反応管11内の圧力を25Torr~50Torr程度 に制御した状態で排気を続けながら、酸化処理ガスの供 給を所定時間継続する(ステップA3)。

【0049】との間、反応管11内では、水蒸気と水素との分圧比及び全体の温度が、図7に示す選択酸化を起こす領域に保持される。この結果、図6(b)に示す電 10極構造のうち、シリコン層101の側壁部分のみが酸化され、タングステン層103は実質的に酸化されない、といった選択酸化が行われる。なお、水蒸気と水素との分圧比、温度、圧力などは、センサなどにより常時モニタされ、測定値が目的値に一致するように、常時制御される。との酸化処理の間、排気ガスは、真空ポンプ77により吸気され、排気管78を介して可燃ガス用の工場排気系へと排出される。

【0050】酸化処理完了後、水蒸気発生装置51の動作を停止すると共にバルブVB1を閉じ、反応管11内 20 にパージガスを供給して、反応管11内を常圧状態に戻す(ステップA4)。この後、ヒータ12の動作を停止し、所定の時間放置して冷却する(ステップA5)。 【0051】冷却後、ボートエレベータ27を降下し

て、ウエハボート31をアンロードする(ステップA6)。次に、ウエハWが搭載されたウエハボート31をボートエレベータ27から取り外して、ウエハボート31上のウエハWをカセットなどに移載する。ただし、ダミーウエハは、次回の酸化処理でも使用するため、ウエハボート31上に残される。なお、処理によっては、ダ 30ミーウエハもウエハWとは別のカセットなどに移載し、図示しないカセットストッカへ搬送した後、所定の間保管し、必要に応じて使用するようにしてもよい。

【0052】以上で、一バッチ分の酸化処理が完了する。

【0053】とのような酸化処理を繰り返すうちに、従来技術で説明したように、反応管11、マニホールド13、ウエハボート31、ダミーウエハ等には、気化したタングステンや反応副生成物であるWO。が付着する。付着したタングステンやWO。は、次回の酸化工程中に、水蒸気を消費し、酸化膜厚のばらつき等を引き起としてしまう。

【0054】 この問題を解決するため、この酸化処理装置は、定期的に又は適宜、クリーニング処理を行う。このクリーニング処理を図4を参照して説明する。

【0055】まず、ダミーウエハを載置したウエハボート31を、保温筒23上に載置し、ボートエレベータ27を上昇させて、マニホールド13と蓋体21とを気密に係合する。

【0056】次に、複合機能パルプCV2を全閉状態と 50

10

し、複合機能パルブCV1を制御して、反応管11内を大気圧より180Pa程度(例えば、100Pa~300Paの範囲)低い圧力にまで減圧する。また、ヒータ12により、反応管11内を600~900℃(望ましくは800℃程度)に加熱する。また、パルブVB4とVB3を開き、窒素を11.5SLM、酸素を1SLM(0.3~3SLM)程度反応管11に供給する。さらに、回転部25により、保温筒23を1分間に3回程度回転する(ステップB1)。続いて、ヒータ12により、1分間に8℃程度(5~10℃)の上昇率で、反応管炉11の温度を上昇する。このとき、酸素の流量を0.1SLM程度(0.05~1SLM)で抑える(ステップB2)。

【0057】反応管11内が1000℃(950~11 00℃) に達すると、窒素を1.5 SLM、酸素を2 S LM程度流す状態を1時間程度維持し、反応管11内を パージする (ステップB3)。続いて、バルブVB2を 開いて、HC1ガスを0.5SLM程度(0.1~3S LM)流す。この状態を6~16時間維持する(ステッ プB4)。HC1ガス中のC1原子は、熱により活性化 されており、反応管11(二重管構造の場合には、イン ナー/アウターチューブの管壁) やマニホールド13の 内面やウエハボート31及びダミーウエハに付着してい るタングステンやWO。と反応して、これらのタングス テンやWO、をガス状態の反応生成物へと変化させる。 **との反応生成物はガス流に乗って排気される。排気ガス** は、排気ポート45から排気管65、71、75を通っ て、真空ポンプ77を介して排気管78を介して可燃ガ ス用の工場排気系へと排出される。

【0058】HCIガスの供給を6~10時間継続した後、HCIガスの供給を停止し、反応管11内に残留しているHCIガスを1時間程度でパージする(ステップB5)。さらに、パージ後、ヒータ12を制御し、徐々に800℃程度まで50分程度(例えば、-4℃/分のペースで)で冷却する(ステップB6)。その後は、他の処理に移る(ステップB7)。

【0059】 このようにして、この実施の形態に係る縦型酸化処理装置によれば、装置を分解・脱着することなく、装置内(反応管内壁面、ウエハボート及びダミーウエハなど)に付着したタングステン及びタングステン化合物を除去することができる。従って、酸化処理中に、装置内に蓄積されたタングステンやWO。が水蒸気と結合して酸化処理が妨害され膜厚のばらつきを引き起こす、という事態を防止できる。従って、この酸化処理装置の利用効率を向上し、トランジスタの維持コストを低減することが可能である。しかも、高品質の半導体装置を製造することができる。また、クリーニング処理の間、反応管11内に酸素を供給し続けている。この酸素により、クリーニングが促進される。

【0060】(第2の実施の形態)図8は、この発明の

第2の実施の形態にかかる縦型酸化処理装置全体のシス テム構成を示す。図示するように、この酸化処理装置の 構成は、複合機能バルブCV1及び常圧系の管路73を 備えず、トラップ79、第1の排気口81、第2の排気 □83、バルブVB6及びVB7を備えている点を除 き、図2に示す第1の実施の形態の構成と実質的に同一 である。

11

【0061】図8の構成において、排気管71は、複合 機能バルブCV2を介して減圧系の管路75に接続さ れ、反応管11から排気される排気ガスはもっぱら真空 10 ポンプへと導かれる。真空ポンプ77の排気は、トラッ プ79を介して第1の排気口81及び第2の排気口83 に分岐している。

【0062】第1の排気口81は、酸化処理の際の排気 ガスを排出するためのものであり、第2の排気口83 は、クリーニングに使用したハロゲン系ガスを排出する ためのものであり、排気ガスは、バルブVB6、VB7 により選択された排気口から排出される。第1の排気口 81には、ウエット酸化時に発生するガスを無害化する スクラバーが配置され、第2の排気口83には、塩化水 20 素を無害化するスクラバーが配置されている。トラップ 79は、排気ガス中の反応生成物を除去する。なお、配 管83等は、塩化水素による腐食を防止するため、石英 又はテフロン、あるいはテフロンを内面にコートした金 属パイプなどから構成されることが好適である。

【0063】バルブVB6及びVB7にもコントローラ 91が接続されており、バルブVB6及びVB7は、コ ントローラ91により以下説明する通り制御される。

【0064】この縦型酸化処理装置を用いて、図6

(b) に示すMOSトランジスタのゲート電極のポリシ リコン層101の側壁を選択的に酸化する場合は、図3 に示した第1の実施の形態における処理と実質的に同一 の酸化処理を行えばよい。ただし、コントローラ91 は、この酸化処理を行う間、バルブVB6を開き、バル ブVB7を閉じるものとする。 とうすることにより、排 気ガスが第1の排気口81から、第1のスクラバーを通 って排出されるように流路を選択する。この酸化処理の 間、排気ガスは、真空ポンプ77により吸気され、トラ ップ79により反応生成物が除去され、スクラバーによ り無害化されて、第1の排気口81から排出される。 【0065】また、との縦型酸化処理装置の内部に蓄積

されたタングステンやタングステン化合物を除去するに は、図4に示した第1の実施の形態における処理と実質 的に同一のクリーニング処理を行えばよい。ただし、コ ントローラ91は、とのクリーニング処理を行う間、バ ルブVB6を閉じ、バルブVB7を開くものとする。と の結果、排気ガスは、排気ポート45から排気管65、 71、75を通って、真空ポンプ77を介してトラップ 79で反応生成物が除去され、バルブVB7により選択 されている第2の排気口83から、第2のスクラバーに 50 も可能である。さらに、上述の例では、クリーニング時

より無害化されて排気される。

【0066】上記実施の形態では、酸化処理時用とクリ ーニング処理時用とで、異なる排気口81,83から専 用のスクラバーを介して排気を行うので、環境を汚染す ることなく、酸化処理及びクリーニング処理を行うこと ができる。

【0067】との酸化処理装置においては、反応管11 にHC1を供給してクリーニングする際に、第1の実施 の形態の場合と同様に、反応管11内を大気圧よりも1 80 P a 程度低い圧力に維持して行うことができる。圧 力をほぼ一定値に維持した状態では、コンダクタンスが 低い部分やガスの流れの淀んだ部分 (デッドスペース) に塩化水素が到達しにくく、付着金属が除去されずに残 留する可能性がある。例えば、マニホールド17には凹 凸部や接続部分が多く、塩化水素ガスが浸透しにくい。 しかし、この酸化処理装置がクリーニング処理を行うと きの反応管11内の圧力の許容幅は広く、133Pa~ 101kPa (1~760Torr) 程度の範囲で任意 であるため、例えば、クリーニングの際、反応管 1 1 内 の圧力を繰り返し変動させることにより、この問題を容 易に解決できる。具体的には、例えば図4のステップB 4で、真空ポンプ77を起動した状態で、複合機能バル ブCV2を制御して、反応管11内の圧力を、例えば、 1 k Pa~100k Pa程度の間に設定するとともに、 この圧力範囲で変動させるようにすればよい。

【0068】なお、この発明は上記実施の形態に限定さ れず、種々の変形及び応用が可能である。まず、図1に 示す酸化処理装置の構成や、図2や図8に示す酸化処理 装置全体のシステム構成は、いずれも一例にすぎず、そ の構成を適宜変更できる。例えば、図2に示すシステム 構成を有する酸化処理装置が更に図8に示すトラップ7 9、第1の排気□81、第2の排気□83、パルブVB 6及びVB7を備えていてもよい。また、水蒸気発生装 置51は、触媒を用いて水蒸気を発生するものに限定さ れず、酸素と水素との燃焼反応により、水蒸気を生成す るタイプのものでもよい。また、図1の酸化処理装置で 酸化される対象は、図6(a)に示すような、ポリー金 属ゲート電極のポリシリコンに限定されず、ポリシリコ ンと金属を含む被処理体のポリシリコンを選択的に酸化 する多くの場合に適用可能である。さらに、酸化対象の シリコンはポリシリコンに限定されず、単結晶シリコン やアモルファスシリコンでもよい。また、金属も、タン グステンに限定されず、チタン、モリブデン等の、他の 高融点金属(耐火金属)でもよい。さらに、クリーニン グの手順も、図4に示す手順に限定されず、種々の変形 が可能である。

【0069】クリーニングガスは、HC1に限定され ず、他のハロゲンを含むガス、例えば、HFガス、CI F。ガス、Cl2ガス、NF。ガスなどを使用すること にウエハボート31にダミーウエハが載置された状態でクリーニング処理を行ったが、ウエハボート31からウエハW及びダミーウエハが取り外され、ダミーウエハを含むウエハが載置されていない状態のウエハボート31が保温筒23上に載置された状態でクリーニング処理を行うようにしてもよい。

### [0070]

【実施例】図1に示す酸化処理装置を用いて、30回の 選択酸化処理に使用したダミーウエハを上述の手法により6時間クリーニングし、クリーニングの前後で表面に 10 付着しているタングステンの濃度を測定した。この結果を図5に示す。図示するように、クリーニング前は、ダミーウエハのエッジからセンタに向かって増加するように、タングステンが検出された。これに対し、クリーニング後は、ダミーウエハ上のどの位置でもタングステンが検出されていない。この実験により、HC1ガスと酸素ガスとを使用したクリーニングがタングステンの除去に非常に有効であることが確認された。

【0071】さらに、クリーニングを行わない酸化処理 装置及びダミーウエハを使用して形成された酸化膜と比 26 較すると、クリーニングを行った酸化処理装置及びダミ ーウエハを使用して形成された酸化膜の方が、面内(ウ エハ内)の均一性が高いことが確認された。

【0072】また、クリーニング時に、HC1ガスと共に酸素ガスを供給することにより、HC1ガスを単独で供給する場合よりも、クリーニング力が向上することが確認された。

# [0073]

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、酸化処理装置を効率良くクリーニングすることがで 3 きる。

【図面の簡単な説明】

\*【図1】本発明の第1の実施の形態にかかる縦型酸化処理装置の反応管近傍の構造を示す図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態にかかる縦型酸化処理装置の全体の構造を示す図である。

【図3】MOSトランジスタのゲート電極のポリシリコン層の側壁を選択的に酸化する手順を示す図である。

【図4】図1に示す縦型酸化処理装置をクリーニングする際の手順を示す図である。

【図5】クリーニング前後における、ダミーウエハ上の タングステンの濃度を示すグラフである。

【図6】ポリータングステン電極とその製造方法を説明 するための図である。

【図7】反応管内の水蒸気と水素の分圧比及び温度と、 酸化される対象との関係を示す図である。

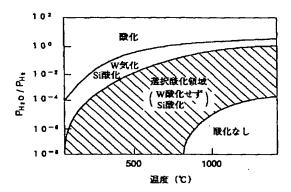
【図8】本発明の第2の実施の形態にかかる縦型酸化処理装置の全体の構造を示す図である。

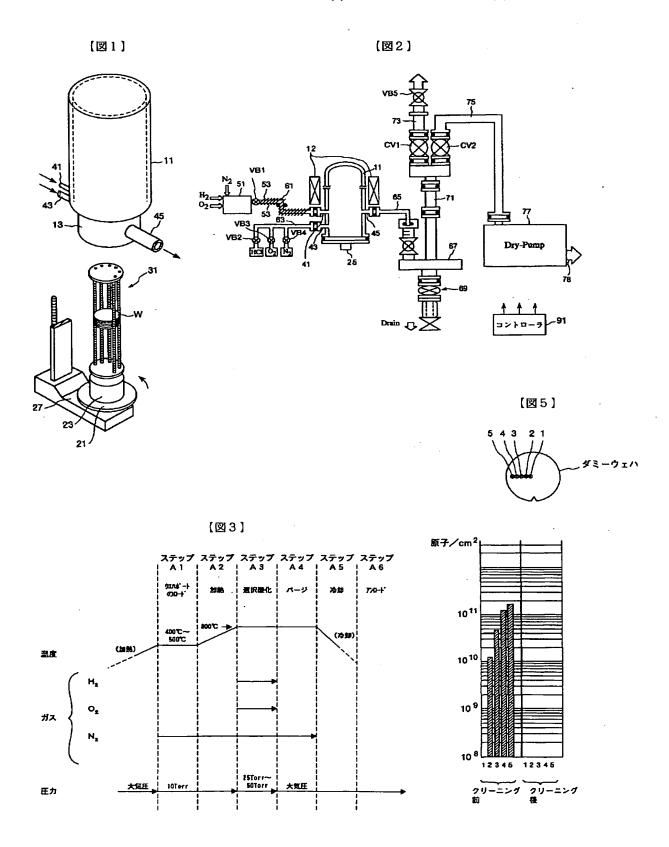
### 【符号の説明】

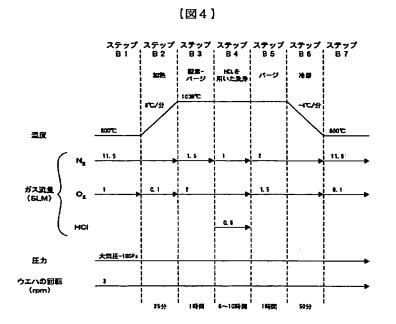
	1 1	反応管 (反応室)
	1 3	マニホールド
20	2 1	蓋体
	2 3	保温筒
	2 7	ボートエレベータ
	4 l	酸化用処理ガス導入ポート
	4 3	クリーニングガス導入ポート
	4 5	排気ポート
	5 1	水蒸気発生装置
	5 3	ヒータ
	$61 \sim 75$	配管
	7 7	真空ポンプ
30	7 9	トラップ
	9 1	コントローラ

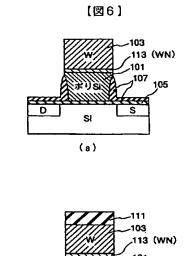
【図7】

\*









(b)

